



TITLE:

架橋天然ゴムの伸長結晶化キネティクス

AUTHOR(S):

登阪, 雅聡

CITATION:

登阪, 雅聡. 架橋天然ゴムの伸長結晶化キネティクス. 日本接着学会誌 2015, 51(10): 450-455

ISSUE DATE:

2015-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/218787>

RIGHT:

この論文は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。 ; This is not the published version. Please cite only the published version.

題 名 : 架橋天然ゴムの伸長結晶化キネティクス

著 者 名 : 登阪 雅 聡

所 属 機 関 : 京 都 大 学 化 学 研 究 所

所 在 地 : 〒 611-0001 京 都 府 宇 治 市 五 ヶ 庄

TEL : 0774-38-3062

FAX : 0774-38-3067

E メール : tosaka@scl.kyoto-u.ac.jp

英 文 タ イ ト ル : Kinetics of strain-induced crystallization
in cross-linked natural rubber

英 文 著 者 名 : T O S A K A , M a s a t o s h i

英 文 所 属 機 関 : Institute for Chemical Research, Kyoto
University

英 文 所 在 地 : Gokasho, Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Key Words: nucleation, surface free energy, wide-angle X-ray
diffraction, stress relaxation, theoretical estimation

1 緒言

天然ゴムは粘着剤の材料として重要であるが、その主成分は直鎖状の高分子 *cis*-1,4-polyisoprene である。一般的に「ゴム」と言えば固体と考える方が多いかもしれないが、熱力学的な観点からゴム状態は液体に分類される。天然ゴムの場合、平衡融点は 36℃ であり ¹⁾室温付近では過冷却液体の状態にある。直鎖状の天然ゴムもゴム弾性を示すが、実際は液体なので塑性変形を起こし完全には元の形には戻らない。そこでいわゆるゴム製品（伸び縮みする材料）として用いる場合には、硫黄などで架橋構造を形成し、流動を防いでいる。この架橋構造の割合、即ち、架橋密度に応じて、天然ゴムの固さ（弾性率）は大きく変わる。その挙動は、ゴム弾性理論 ²⁾によってよく説明されている。粘着剤として用いられる天然ゴムは架橋されていないが、動的な過程では絡み合い点が架橋点と同じように作用するため、粘弾性を示す。

さて、架橋した天然ゴムについては、引き延ばすと伸長結晶化が起こり、大きく強度が向上すると古くから知られている。近年、天然ゴム系の粘着剤についても、剥離の際に大きく変形して伸長結晶化を起こしていることが、マイクロビームを用いた X 線回折（WAXD）実験により確認された ³⁾。天然ゴム系の粘着剤では、この様に伸長結晶化が起こる事により粘着層の強度が増加すると考えられている。

これは粘着剤として非常に都合の良い性質と言える。なぜならば，接着時には，被着材の細かな凹凸に合わせて変形し密着するよう粘着層を軟らかく設計しておいても，剥離の際には結晶化して十分な強度を発揮してくれるからである。つまり天然ゴムは，変形という刺激に応答して物性を変化させるスマートさを粘着剤に与えているのである。

この様に，伸長結晶化というのは粘着剤の性質を左右する重要な現象である。しかし，剥離に伴い動的に起こる結晶化が力学的にどのような作用をもたらすのか，また，変形の大きさによって結晶化の速度はどのように変わるのかなど，定量的な関係はよく分かっていなかった。筆者の研究によって，これらの点について重要な知見を得る事が出来たので，本稿ではその紹介を行いたい。

2 配向した高分子の結晶化

さて本題に入る前に，配向した高分子の結晶化に関する研究の歴史と，そこに残された根本的な課題について，少しばかり振り返ることとする。Floryは1947年にゴムの伸長結晶化に関する論文⁴⁾を発表したが，その中で初めて配向した高分子の結晶化が熱力学的に取り扱われた。彼は分子鎖の伸長によるエントロピー変化を結晶化の主要因と考え，ゴム弾性理論を利用して延伸倍率と融点の上昇を関係づけた。この融点上昇によって結晶化が促進されるという

のが，Flory の基本的な考え方である。しかしこの伸長結晶化理論が構築された当時，肝心の高分子結晶の構造に関する重要な知見がまだ得られていなかった。高分子結晶は表面で分子鎖が折畳んだ薄い板状の形態を取ることが極めて重要な特徴なのだが，その事が広く受け入れられたのは 10 年後の 1957 年に Keller がポリエチレン単結晶に関する論文⁵⁾を発表した後である。さらにその後，この奇妙な結晶形態が何故形成されるのかを説明するため，高分子の結晶化理論が速度論的な観点から構築された。ただし，この時の高分子結晶化理論は等方的な液体からの結晶化に関するものである。それから今日までに配向した高分子の結晶化に関する改良された理論が色々と提案されているが，基本的には Flory が導入した考えと，その後に提案された折畳み鎖結晶の形成に関する理論を組み合わせたものと見なすことができる。

しかしながら，これらの理論では説明困難な実験結果が多数報告されている。図 1 はその一例であり，架橋密度が異なるゴム試料の延伸倍率と，WAXD で得られた回折強度の関係を示している。この図から分かる様に，伸長過程において結晶化の始まる延伸倍率は，架橋密度に依存しない^{6,7)}。これは，Flory が提案した考え方では説明困難な結果である。分子鎖の伸長によるエントロピー変化は，延伸倍率だけでなく架橋密度にも関係づけられる。架橋密度が異

なれば，同じ延伸倍率でもエントロピー変化の大きさが異なる。すると融点も異なるはずなので，図 1 の結果をうまく説明する事は出来ない。こうしたことからこれまでの理論では，何か重要な因子が見落とされていると考えられるのである。

3 伸長結晶化による応力緩和

高分子全般を考える時，伸長結晶化がどのような力学的作用をもたらすかは，結晶内の分子鎖コンフォメーションに依存する。例えば結晶内の分子が螺旋を巻いたコンフォメーションとなる場合には，結晶化によって分子鎖が縮み張力が増加する。天然ゴム結晶の場合は逆に，分子鎖が伸びきったコンフォメーションとなるため応力が低下する。こうした結晶化による応力への影響と同時に，伸長した高分子には塑性変形に起因する緩和も起こる。天然ゴムの伸長結晶化ではこれら二つの異なる要因によって応力緩和が起こるのだが，各々の要因が相対的にどの程度の寄与であるのか，明確な知見は従来報告されていなかった。そこで筆者は，定長における結晶化の進行と伸長応力の関係を高速時分割同時測定することにより，結晶化と応力緩和の関係について定量的な検討を行った⁸⁾。

実験には，SPring-8 の BL40XU ビームラインと卓上型の引張り試験器を用いた。一例として，経過時間と応力の関

係を図 2 に示す。試料を伸ばしている間は応力が増加し、変形を停めた時点で応力が最大となるが、この時を経過時間の原点としている。その後一定の長さに保つと応力は時間と共に緩和し、同時に結晶化も進行して WAXD の回折強度が増加する。様々な架橋密度の試料において、時間と共に結晶化が進む様子を図 3 に示す。この図においては、試料コードに付けた数字が大きいほど架橋密度が低い試料である。NR9 および NR10 は特に架橋密度が低く粘着性を示すが、これらも伸長結晶化していることが分かる。このような結晶回折強度の経時変化を、式 1 の関数にフィッティングすることで、結晶化の時定数 τ_1 および変化の大きさ(振幅) I_1 が求められた。

$$I(t) = I_0 + I_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad (1)$$

一方、応力については架橋密度が異なる試料間で絶対値が大きく異なるので、そのままの値では比較が難しい。そこで応力の経時変化については、変形を停めた時の最大応力で規格化した値を比較した。その結果を図 4 に示す。先に述べたように、応力の変化については結晶化と塑性変形の二つが要因として考えられる。そこで各々の寄与を別々の指数関数項に分けた式 2 を用いた。

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \sigma_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right] - \sigma_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \quad (2)$$

この関数によってフィッティングを行う際，結晶化の時定数として WAXD のデータより求めた値を用いることにより，各々の寄与の大きさを分離して評価することが可能であった。結果として得られた，結晶化による回折強度の変化 I_1 と応力の変化 σ_1 は良く相関していることが確かめられた。さらに，結晶化と塑性変形の寄与を比較したところ，応力緩和の大部分は結晶化によってもたらされていることが明らかとなった。

さて，応力緩和の経時変化については，図 4 のように，架橋密度の異なる試料でも一つのマスターカーブに乗るという，興味深い結果が得られた。化学合成した *cis*-1,4-polyisoprene は構造の規則性が低いため結晶化が遅いが，この試料は傾きが緩やかな別のマスターカーブを形成することから⁸⁾，結晶化の速度がこの応力緩和挙動を支配していることが分かる。この様な特徴を説明する力学的モデルは，図 5 の様なものになる^{9,10)}。試料作製の際，架橋構造はランダムに導入されるため，架橋点間の分子量には分布が生じる。そのため伸長した試料には，短い経路を形成して大きく伸長される分子鎖と，伸長される経路には含まれず弛んだままに残る分子鎖の二種類に分けて考えることができる。前者はゴム弾性に寄与する成分であり，図 5 では左側のバネ要素で表されている。また後者は弾性には寄与せず液体のように振る舞うため，図 5 では右側のランダム

コイル状の要素として表されている。弾性に寄与する成分（図 5 のバネ要素）の存在比は，試料全体としての架橋密度，および，伸長した試料が示す応力と比例しているはずである。バネ要素の数と試料の応力は比例しているので，規格化後の値を示す図 4 の挙動はバネ要素一本あたりの応力緩和挙動を見ているのと等価である。さて，その応力緩和はバネ要素の結晶化と共に進行する。ここでバネ要素に対応する微視的な成分だけを取りだしてみれば，それらの架橋密度には試料間で大きな違いが無いので，理論から予測されたとおりに伸長結晶化の速度もほぼ同じであろうと考えられる。（試料全体としての巨視的な架橋密度は，先に述べたとおりバネ要素の存在比に比例する。）つまり，巨視的な架橋密度が異なっても，応力を実際に担う成分の結晶化速度が同じなので，それによる応力緩和の挙動も同じになる。その結果，図 4 の様にどの試料も同じ挙動を示すのである。

4 延伸倍率と結晶化速度の関係

これまでに述べた実験では，試料を 500mm/min の速度で変形した。これは用いた引張り試験器の最高速度だが，それでも変形の最中にかなり結晶化が進んでいた。従って，変形終了後には結晶化できる分子鎖があまり残っていない状態であった。こうしたことから，WAXD 回折強度の変化

が不十分となり，有意な実験データが得られたのは延伸倍率が 6 倍の時だけであった。そこで，変形中の結晶化を減らし伸長停止後に結晶化する分子の量を極力増やすため， 1000 mm/s での瞬間的な伸長を可能とする装置を開発した¹¹⁾。

実際にこの装置を用いる事により様々な延伸倍率で有意なデータを得ることが可能となり，延伸倍率や架橋密度に応じて伸長結晶化の進行がどの様になるかを明らかにする事が出来た（図 6）。その結果，伸長結晶化には異なる時定数に対応する二つの時間スケールが存在して，最初のごく短時間の間にほぼ 8 割程度が完了することが明らかとなった。また，式 1 と同じ形式の関数（ただし，時定数が異なる二つの指数関数項を使用）にフィッティングしたところ，結晶化の時定数は延伸倍率に関わらずほぼ一定であると分かった。時定数が等しければ，結晶化速度は振幅の値を用いて比較することができる。そこで，フィッティングにより得られた振幅パラメータの総和を結晶化速度として定義した¹²⁾。図 7 は，架橋密度が異なる種々の試料について，延伸倍率と結晶化速度の関係を示している。両者の間にはほぼ直線的な関係があり，また，結晶化速度はほとんど架橋密度に依存していないことが，この図から分かる。筆者の知る限り，配向した高分子の結晶化において，この様に一定の延伸倍率で結晶化の速度がどの様に変化するか

を示すデータは，初めて得られたものである。このデータを用いることによって，結晶化の理論による予測と実際の実験結果を比較することが可能となった。

また別途，WAXD パターンにおける結晶回折反射の広がりから，微結晶サイズの経時変化も求めることが出来た。伸長結晶化が進んで結晶の量が増えているにも関わらず，いずれの試料においても微結晶サイズはほとんど変化していなかった。また，架橋密度の高い試料ほど微結晶サイズが小さくなるという傾向が見られた¹¹⁾。この結果が示す架橋天然ゴムの伸長結晶化機構は，次のようなものである¹²⁾。試料を伸長して結晶化が始まる際，先ず結晶の核が生成する。これらの核は急速に成長するが，周囲の空間は架橋構造に制限されており，その大きさに結晶成長が止まってしまふ。このような結晶成長機構の場合，結晶化速度と核生成速度は比例関係にあると考える事が出来る。そこで次に，この仮定の下で Flory が示した考えに基づき理論との比較を行った。

5 結晶成長の機構¹²⁾

一般に高分子が高温の液体状態から冷却されて結晶化する際，融点以下の温度になっても直ぐには結晶化が起こらない。先ずは過冷却液体となり，その中に結晶核が生成して成長するというプロセスを経る。結晶の核は，熱運動に

よって分子鎖セグメントが並ぶことにより偶発的に発生する。その際に問題となるのが、核のサイズである。結晶核が出来ると、周囲の過冷却液体との間に界面が出来、表面自由エネルギーが発生する。この表面自由エネルギーは、核を消す様に作用する。それに打ち勝って結晶が成長するためには、ある臨界のサイズを超える必要がある（図 8）。このような大きさの核を臨界核と言い、臨界核が生成するための自由エネルギー ΔG^* を結晶化のための活性化エネルギーと考えることが出来る。直方体の結晶核を仮定した場合、 ΔG^* は次式のように書ける¹³⁾。

$$\Delta G^*(\alpha) = 32 \frac{\sigma^2 \sigma_e}{\Delta F(\alpha)^2} \quad (3)$$

ここで σ および σ_e はそれぞれ、結晶の側面（分子鎖と平行な面）および端面（分子鎖に垂直な面）における表面自由エネルギーであり（図 9）、 ΔF は表面の効果を除いた結晶化のバルク自由エネルギー変化である。これらが ΔG^* を決める重要な因子である。一定の温度における核生成の速度は、 ΔG^* を使って式 4 のようにアレニウス型の関数として書くことが出来る¹⁴⁾。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*(\alpha)}{kT}\right) \quad (4)$$

この式は、 ΔG^* の値が低いほど結晶化速度が速くなる事

を示す。

さて，バルク自由エネルギー変化 ΔF には式 5 のように，エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS が含まれる。

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

試料が伸長されると分子鎖のエントロピー，さらには ΔF が変化し，その結果として ΔG^* が引き下げられ結晶化が加速する（図 8）。これが，Flory に始まる伸長結晶化の理論で考えられてきた効果である。

ゴムのエントロピー弾性に関する理論を適用すれば，一定の延伸倍率における ΔF および ΔG^* を延伸倍率の関数として計算することができる。天然ゴムの結晶については，計算に必要なパラメータとして折畳み結晶の表面自由エネルギーなどが報告されている^{1, 15)}。これらの値を用いて核生成速度を計算したところ，図 10 に示すように，架橋密度や延伸倍率に大きく依存して何桁も値が変化するという挙動が予測された。これは図 7 に示した実験結果と大きく異なる。その理由を検討したところ，試料を伸長した後でも，理論計算によって得られた活性化エネルギー ΔG^* の値は kT に比べて何桁も大きいことが，直接の要因であると判明した。式 4 の指数関数部は，活性化エネルギー ΔG^* が kT の 10 倍を超えるとほとんどゼロとなる。即ち，伸長による分子鎖のエントロピー変化だけを考慮したのでは，結晶核の生

成すら説明出来ない。従って、実際に結晶化が起こり図 7 の様な挙動を示す事を説明するためには、伸長によるエントロピー変化以外の何らかの要因で ΔG^* が低下しなければならないのである。

ここで式 3 を振り返ると、 ΔG^* を支配するもう一つの因子である表面自由エネルギーに着目すべきであるという論理が、必然的に導かれる。即ち、式 3 の $\sigma^2 \sigma_e$ がより小さな値を持たなければならないのである。表面自由エネルギーが異なるということは、図 10 の結果を算出する際に仮定した折畳み核とは、表面の構造が異なった核が生成することを意味する。つまり、伸長結晶化の場合は配向した非晶中にバンドル核が形成されるため、低い表面自由エネルギーとなり ΔG^* が低下するのである。ここで言うバンドル核とは、図 9 に示すように分子鎖が束状に集合し、表面に折畳みを持たない結晶核である。分子鎖が折畳むためには少なからぬエネルギーを必要とするが、バンドル核では折畳みが無いので、その仕事の分だけ端面の表面自由エネルギー σ_e が小さくなる。また、側面と周囲の非晶分子が平行に並ぶ事によって、側面の表面自由エネルギー σ も低下すると考えられる。実際に、ポリエチレンやポリプロピレンに関しては、折畳み核に比べてバンドル核の表面自由エネルギーが 10 分の 1 程度になる事が報告されている¹⁶⁾。その値から見積もると、バンドル核の ΔG^* は折畳み核に比べて

2～3桁低いと予想される。すると ΔG^* が kT と同じオーダーになるので、伸長結晶化の起こる事が説明出来る。つまりバンドル核の形成が、伸長結晶化を引き起こすもう一つの原動力と言える。

さて、天然ゴムについては、バンドル核の表面自由エネルギーとして、具体的な値はまだ報告されていない。そこでその積である $\sigma^2\sigma_e$ を図7の実験結果から見積もった。その結果を表1に示す。この表から、バンドル核が形成されることにより、活性化エネルギー ΔG^* が数百分の一に低減されていることが分かる。Flory以来考えられていた伸長によるエントロピー変化でも ΔG^* は低下するが、未配向の時に比べてせいぜい10分の1になる程度である。このような具体的な値の比較に基づけば、伸長結晶化の起こる主要因は、表面自由エネルギーの低いバンドル核が形成されることであると言える。

6 おわりに

本研究では、天然ゴム系粘着剤の物性に大きく関わる伸長結晶化に着目し、その力学的作用、および、変形の大きさと結晶化キネティクスの関係を明らかにした。さらに、伸長結晶化の主要因が、実はバンドル核の形成されることにあると示すことが出来た。配向した高分子の結晶化に関するこれまでの研究では、理論的なモデルに直接対応する

実験結果が得られていなかったため，上に述べたような具体的な議論が出来ていなかった。その為に，結晶核の構造やその表面自由エネルギーについて議論が及ばなかったのであろう。本研究で得られた結論は，ゴムの伸長結晶化について，半世紀以上にわたる疑問を解き明かす鍵となるはずである。また，ゴムばかりでなく多くの高分子について，配向下での結晶化を理解ためのブレークスルーとなる，重要な知見であると考えられる。

謝 辞

本講で紹介した研究を行うにあたり，住友ベークライト株式会社，妹尾政宣氏，JASRI/SPring-8，太田昇氏と青山光輝氏，東洋ゴム工業，小島正章氏，フランス Ecole Centrale de Nantes，Alice Gros 氏，タイ Chulalongkorn 大学，Sirilux Poompradub 先生には多大な協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。また，本研究で紹介した放射光実験は，JASRI の認可により SPring-8 の BL40XU ビームラインにて実施いたしました（課題番号 2003B0664ND1bnp, 2004A0388ND1bnp, 2005A0425ND1bnp, 2010B1215, 2013A1203, 2014A1118）。

文 献

- 1) S. Kawahara, K. Takano, J. Yunyongwattanakorn, Y.

- Isono, M. Hikosaka, J. T. Sakdapipanich and Y. Tanaka,
Polymer J., **36**, 361 (2004).
- 2) L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity,
Third Edition", Clarendon Press, Oxford (1975).
- 3) 中前勝彦, 竹田晋吾, 山下恵輔, 石田成, 野瀬惣市,
李雷, 桑本滋生, 漆原良昌, 横山和司, 松井純爾, 日
本接着学会誌, **49**, 331 (2013).
- 4) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 397 (1947).
- 5) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
- 6) M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y.
Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules*,
37, 3299 (2004).
- 7) M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y.
Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Rubber Chem.*
Technol., **77**, 711 (2004).
- 8) M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y.
Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **39**,
5100 (2006).
- 9) M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya and Y. Ikeda, *J. Appl.*
Phys., **101**, 84909 (2007).
- 10) M. Tosaka, *Macromolecules*, **42**, 6166 (2009).
- 11) M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta,
Polymer, **53**, 864 (2012).

- 12) A. Gros, M. Tosaka, B. Huneau, E. Verron, S. Poompradub and K. Senoo, *Polymer*, doi: 10.1016/j.polymer.2015.08.058 (2015).
- 13) J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.*, **65A**, 297 (1961).
- 14) D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
- 15) D. E. Roberts and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 781 (1955).
- 16) S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda and M. Hikosaka, *Polymer*, **46**, 1675 (2005).

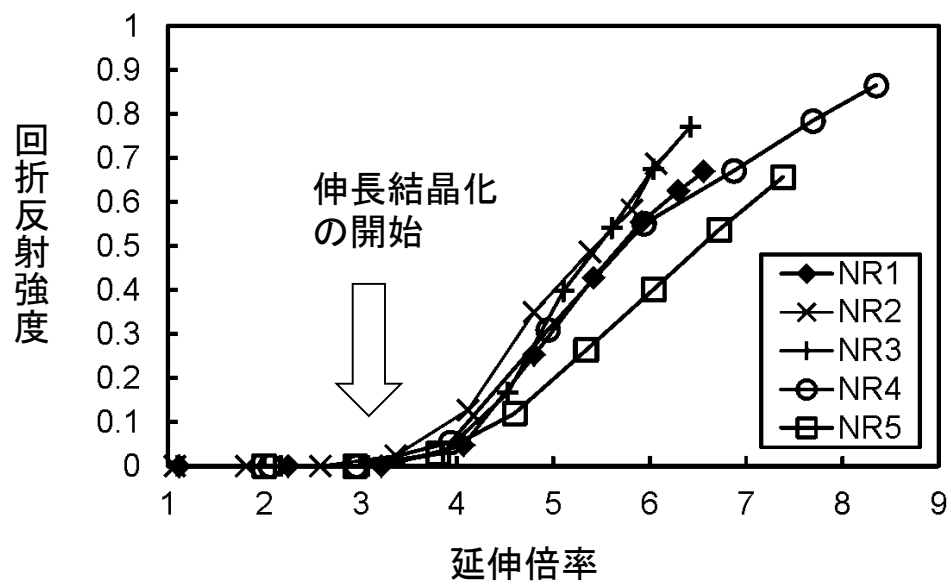


図 1 架橋天然ゴムの伸長による結晶化

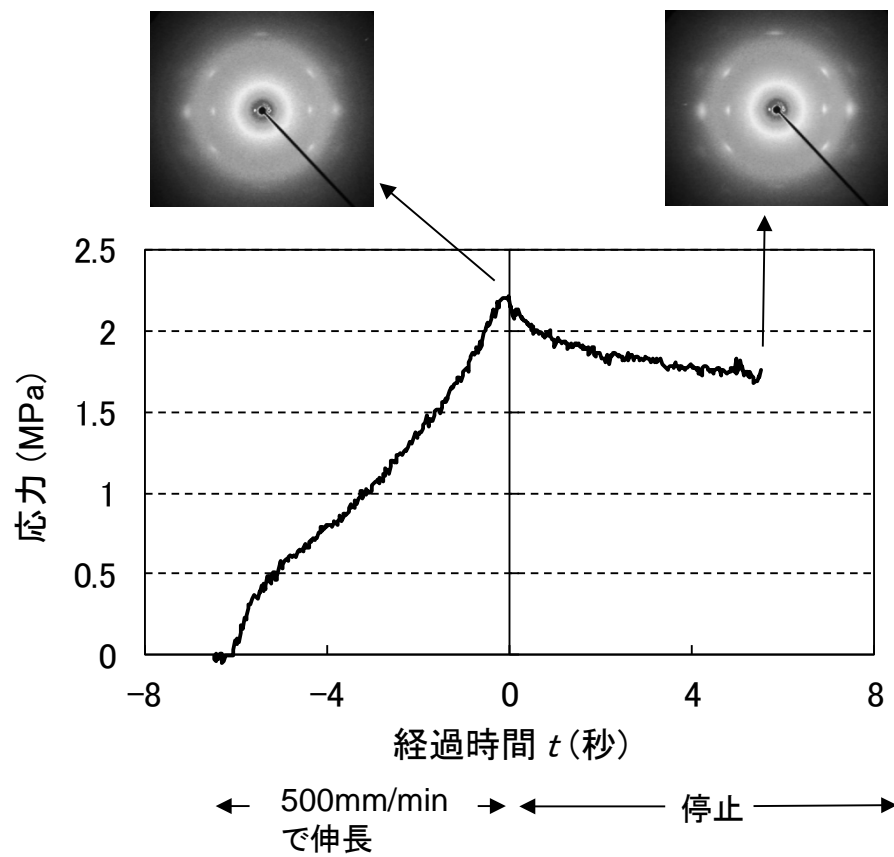


図2 一定長での結晶化における応力の経時変化

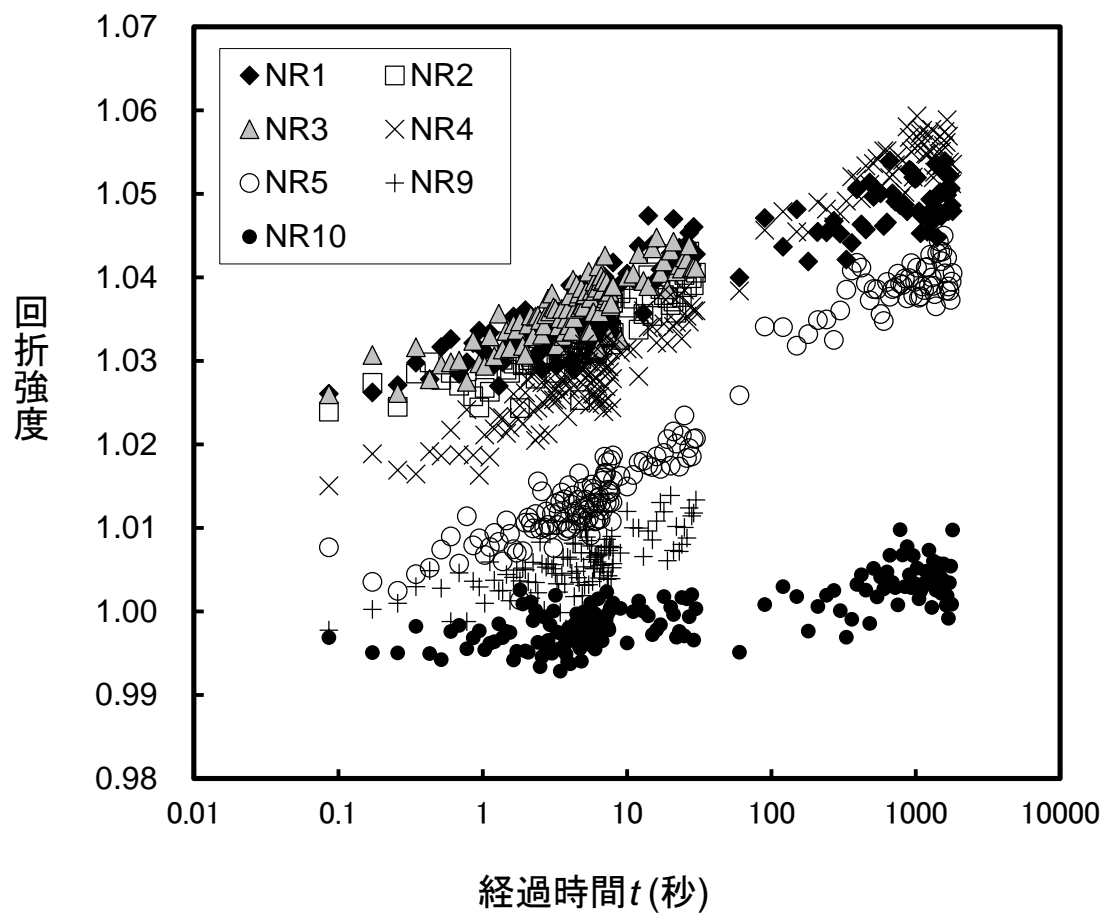


図3 一定長における伸長結晶化の進行

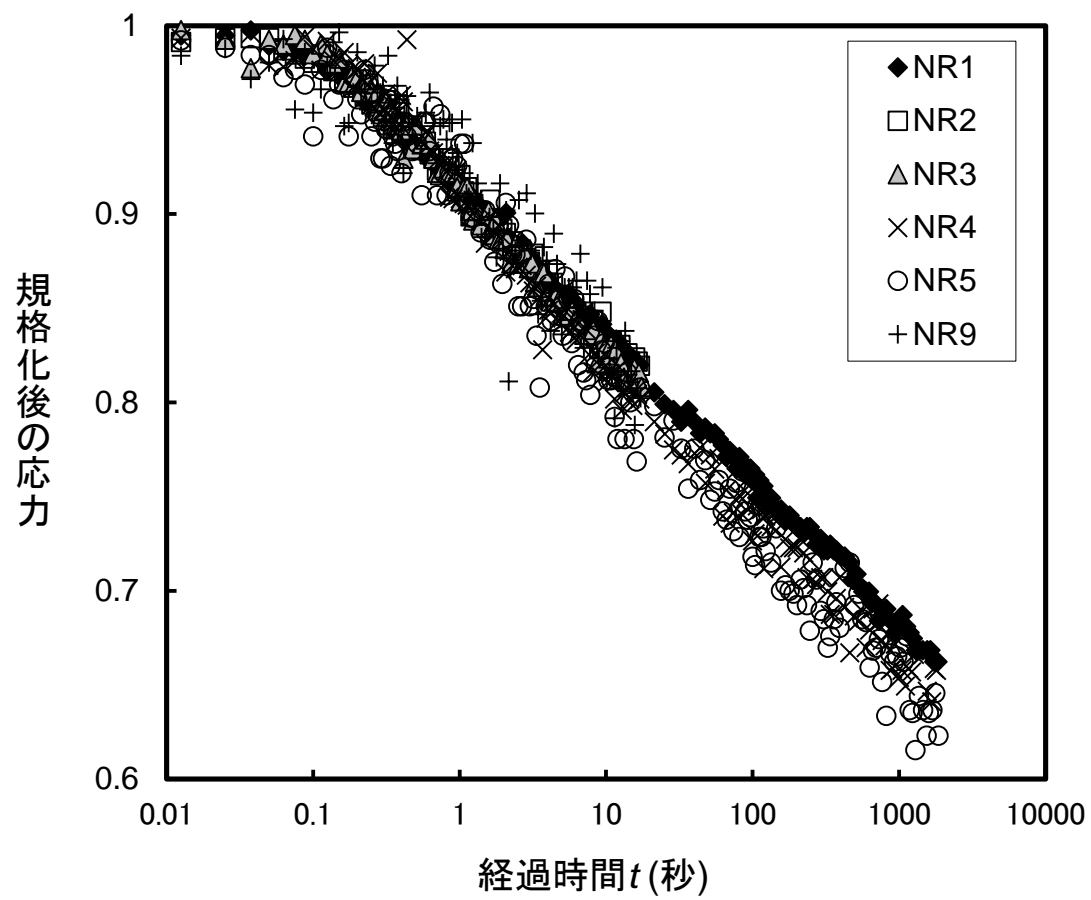


図 4 一定長における応力緩和挙動

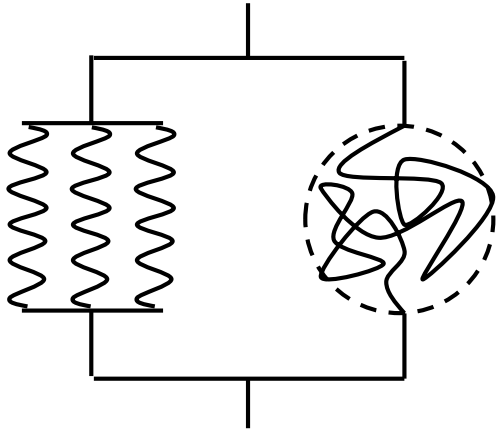


図 5 架橋天然ゴムの力学モデル

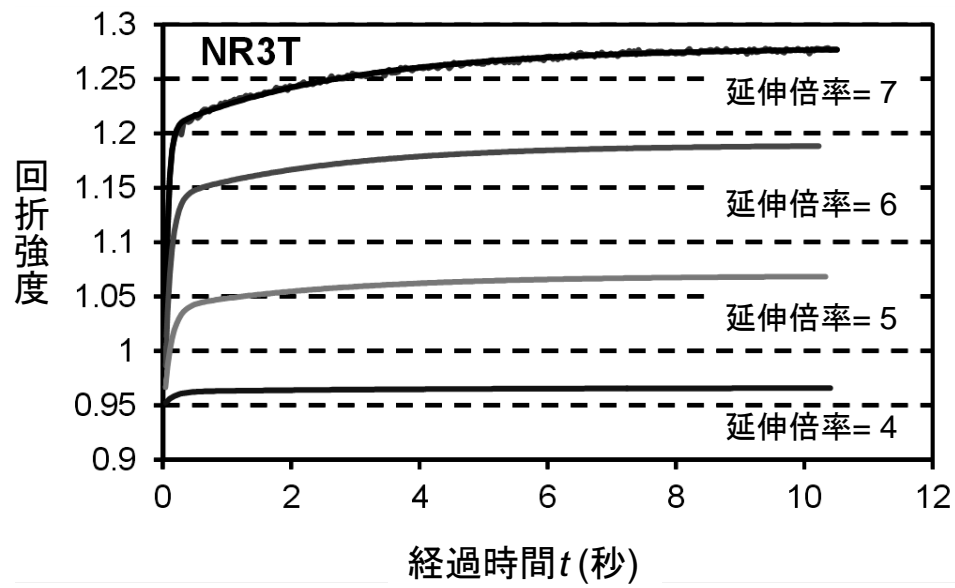


図 6 様々な延伸倍率における結晶化挙動

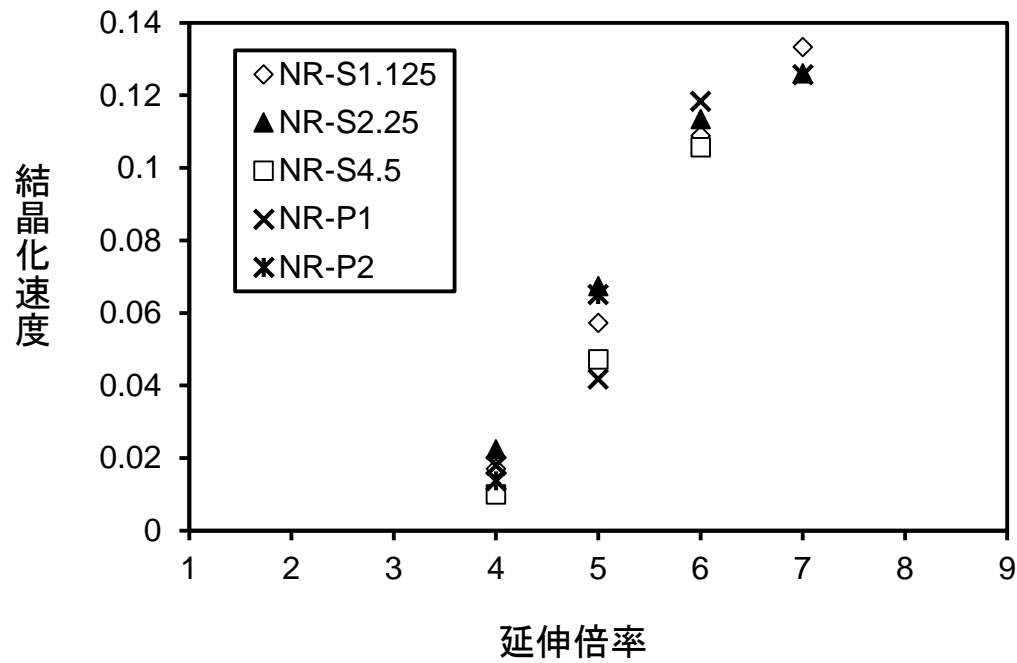


図 7 延伸倍率と結晶化速度の関係。試料コードの S は硫黄、P は過酸化物を示し、数字はゴム 100 部に対してそれらを加えた重量部を表す。

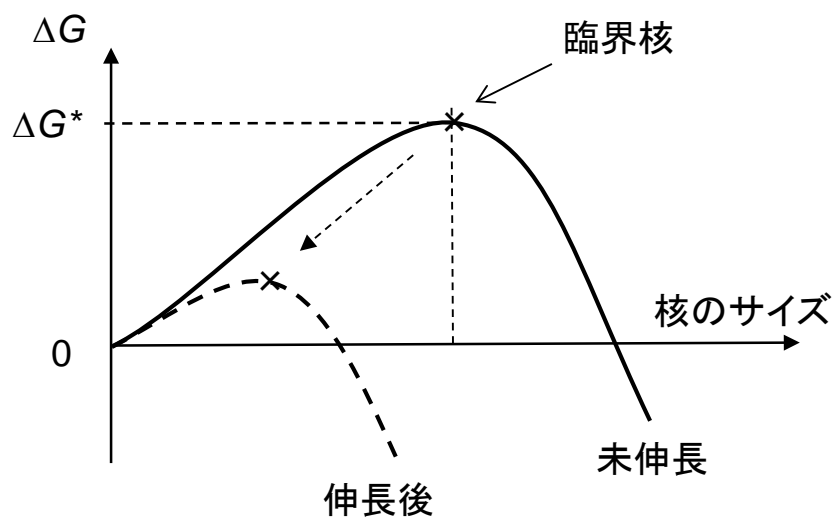
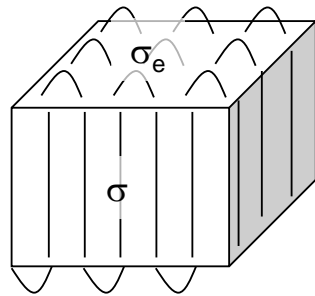


図 8 核生成の自由エネルギー変化

折畳み核



σ, σ_e : 表面自由エネルギー(パラメータ)

バンドル核

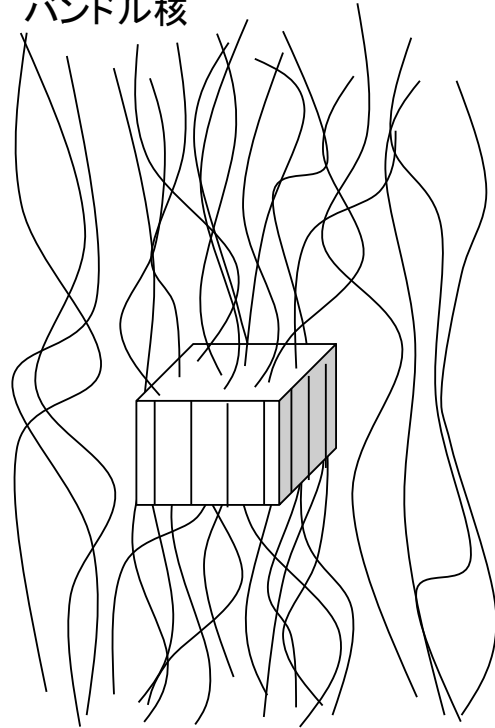


図 9 折畳み核とバンドル核

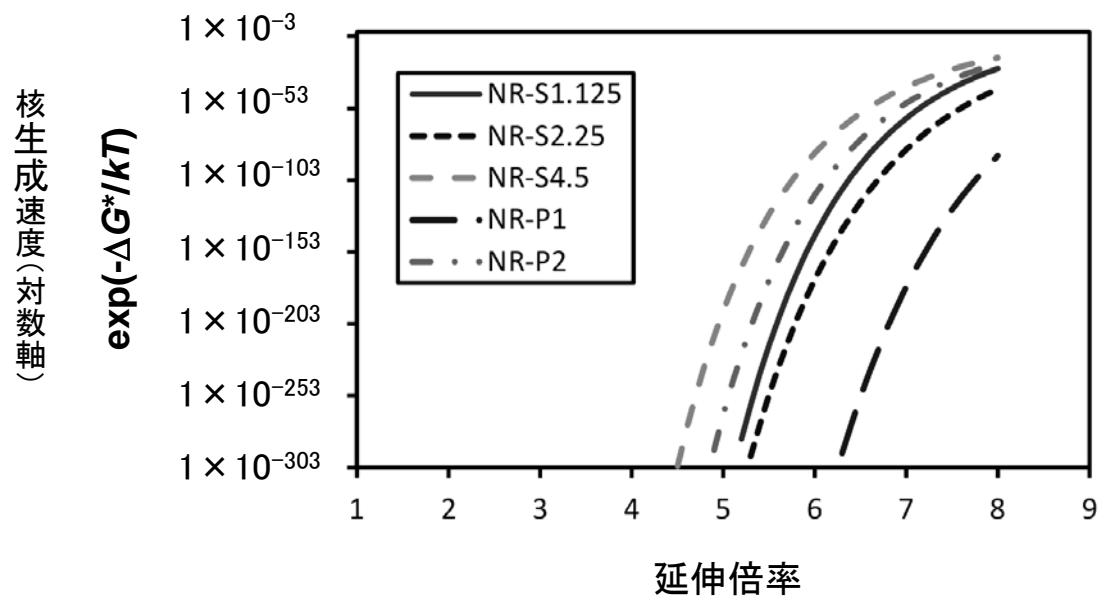


図 10 折畳み核を仮定した場合の核生成速度理論値。縦軸は対数表示している。

表 1 バンドル核の表面自由エネルギーと、折畳み核に対する比

試料	$(\sigma^2 \sigma_e)_{\text{bundle}} \text{ (J}^3 \text{ m}^{-6}\text{)}$	$(\sigma^2 \sigma_e)_{\text{bundle}} / (\sigma^2 \sigma_e)_{\text{folded}}$
NR-S1.125	5.10×10^{-9}	1/795
NR-S2.25	3.86×10^{-9}	1/1050
NR-S4.5	1.18×10^{-8}	1/344
NR-P1	2.85×10^{-9}	1/1420
NR-P2	6.50×10^{-9}	1/624